# ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

### Кочемировский В.А.<sup>1</sup>, Тумкин И.И.<sup>1</sup>, Шишкова Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский Государственный Университет», Санкт-Петербург, Россия (198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26), e-mail: konyga@mail.ru

Показана принципиальная возможность осаждения меди лазерно-индуцированным методом на керамические и стеклокерамические поверхности из геля, состоящего из компонентов, использующихся для целей химического и электрохимического меднения. Это существенно расширяет сферу возможного применения метода ЛОМР и открывает возможность формирования многослойных проводящих медных структур повышенной миниатюрности и точности для элементов микроэлектроники. Исследовано влияние материала диэлектрической подложки на результат лазерно-индуцированного осаждения меди в конденсированных средах. Разработана методика приготовления тонких пленок на поверхности диэлектрика. Проведена оптимизация состава раствора для получения тонкой пленки осадка, используемого для целей лазерно-индуцированного осаждения. Предложена градиентная модель температурного воздействия лазерного излучения на процесс лазерно-индуцированного осаждения меди из конденсированных фаз и автокаталитических растворов.

Ключевые слова: микроэлектроника, лазерно-индуцированное осаждение, металлизация диэлектриков, электронная микроскопия

# EXPLORING THE POSSIBILITY OF THE REACTION OF LASER-INDUCED COPPER DEPOSITION IN CONDENSED MATTER

#### Kochemirovsky V.A.<sup>1</sup>, Tumkin I.I.<sup>1</sup>, Shishkova E.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia (198504, Saint-Petersburg, Petrodvorets, Universitetsky prosp. 26), e-mail: konyga@mail.ru

The principal possibility of depositing copper laser-induced method for ceramic and glass-ceramic surface of the gel, which consists of the components used for the purposes of chemical and electrochemical copper plating. This significantly expands the scope of possible applications of the method and opens the possibility of forming a conductive copper multilayer structures for microelectronic components The influence of the dielectric substrate material on the result of laser-induced deposition of copper in condensed media. The optimization of the composition of the solution to form a thin film precipitate used for laser-induced deposition. Temperature gradient model proposed by influence of laser irradiation on the process of laser-induced deposition of copper from the condensed phases and autocatalytic solutions.

Keywords: microelectronics, laser-induced deposition, metallization of dielectrics, electron microscopy

#### Введение

Лазерно-индуцированное меднение (LCLD) – это сканирование поверхности диэлектрика, помещенного в раствор электролита, сфокусированным лазерным лучом, что позволяет локализовано инициировать химическую реакцию восстановления металлической меди и получать монолитные медные структуры, размером от 10 до 150 мкм. Наибольшее количество работ проведено по осаждению меди из автокаталитического раствора [1,2].

Однако качественному лазерному осаждению меди из водных растворов препятствует, в частности, интенсивное газообразование, возникающее в фокусе лазерного луча [3]. В то же время приблизительная оценка величины потока энергии, возникающего в фокусе лазерного луча, и связанного с этим температурного градиента между фокусным

пятном и массивом раствора, составляющего несколько сотен градусов на миллиметр [1], позволяют предположить возможность использования конденсированных сред вместо водного раствора, в качестве среды, в которой протекает лазерно-индуцированная реакция восстановления меди.

Для проверки данного предположения, была проведена попытка осаждения меди путем воздействия сфокусированным лазерным лучом на тонкий слой (пленку) осадка, полученного упариванием автокаталитического раствора, нанесенного на диэлектрическую поверхность. В настоящей работе проведена оптимизация концентраций компонентов раствора для приготовления пленки, а также исследовано влияние материала диэлектрической подложки на результат лазерно-индуцированного осаждения меди из конденсированных сред.

#### Методика эксперимента

Для осаждения медных структур использовался твердотельный лазер с полупроводниковой накачкой, работающий в одномодовом режиме, длина волны 532 нм, в диапазоне мощностей от 100 до 2000 мВт. Луч лазера фокусировался неподвижно с помощью оптической системы на плоской диэлектрической подложке, которая перемещалась на моторизованной подвижке относительно точки фокуса.

Осаждение проводилось на диэлектрические подложки из керамики «Поликор ВК-100» (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 99.7%), стеклокерамики «Ситалл CT-50-1» (SiO<sub>2</sub> - 60.5%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 13.5%, CaO -8.5%, MgO - 7.5%, TiO<sub>2</sub> - 10%), кварцевого стекла (SiO<sub>2</sub> – 99.9%).

Электронно-микроскопические снимки получены на электронном микроскопе Zeiss Supra, аналитические возможности микроскопа расширены дополнительными приставками для рентгеновского микроанализа Oxford Instruments INCAx-act, оптические снимки – на микроскопе МИКМЕД-6 (при 20-40 кратном увеличении).

Пленки №1, №2, №3 были получены медленным упариванием раствора, содержащего 5-водный хлорид меди в концентрации 0.06 М, 0.08 М, 0.1 М соответственно, лиганд ЭДТА в концентрации 0.132 М, 0.176 М, 0.22 М соответственно и восстановитель сорбит в концентрации 0.15 М. Полученный гель был нанесен на поверхность диэлектрика и оставлен до полного высыхания. Осаждение на диэлектрические поверхности проводилось с постоянной скоростью в 2.5 мкм/с в диапазоне мощностей от 100 до 800 мВт.

#### Результаты и их обсуждение

- Оптимизация концентраций компонентов раствора для приготовления слоя тонкой пленки.

Из данных, полученных ранее [6], известно, что для осаждения меди лазерноиндуцированным способом из водных растворов оптимальным составом водного раствора является: C(CuCl<sub>2</sub>)=0.01 M, C(ЭДТА)=0.022 M, C(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>)=0.15 M. При сканировании лазерным лучом по поверхности тонкой пленки осадка, полученной упариванием раствора с данной концентрацией на поверхности керамики Поликор ВК-100, были получены структуры с неудовлетворительной топологией. Результаты эксперимента представлены на рис.1 (а, б, в).



Рис. 1. Результат осаждения на поверхность гелеобразной пленки, полученной из раствора C(CuCl<sub>2</sub>)=0.01 M, C(ЭДТА)=0.022 M, C(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>)=0.15 M. (а- оптическая микроскопия образца, полученного на поверхности «Поликора-ВК-100» при мощности лазерного излучения 700 мВт (увеличение 20х), б- SEM-изображение образца (область регистрации спектра), в- спектр EDX).

По данным, полученным с помощью оптической микроскопии, видно, что дорожки имеют медный блеск и неровные края с границами более темного цвета. По данным электронной микроскопии виден осевой канал, в котором, медный осадок отсутствует или присутствует в незначительных количествах.

В процессе традиционного лазерно-индуцированного осаждения меди из водных растворов важную роль играют процессы переноса вещества в зону реакции путем диффузии и конвекции. В конденсированной же фазе данные процессы практически отсутствуют. Компенсировать их отсутствие можно путем увеличения исходных концентраций

компонентов, для чего были приготовлены растворы с 6-, 8-, 10-кратным избытком хлорида меди и лиганда.

Избыток соли	Состав/Мощность лазерного	Оптическая микроскопия
меди и лиганда	излучения, мВт	(увеличение 20х)
x6	C(CuCl <sub>2</sub> )=0.06 M,	
	С(ЭДТА)=0.132 М,	0 1 2 3 4 6 7 8 9 10
	C(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> )=0.15 M,	
	т(желатин)=0.71 г	States and the second
		A. A. Olivit
		50 MKM
x8	c(CuCl <sub>2</sub> )=0.08 M,	
	С(ЭДТА)=0.176 М,	0 1 2 3 4 6 7 8 9 10
	C(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> )=0.15 M,	
	т(желатин)=0.71 г	States I and I and I and
		50 мкм
x10	$C(CuCl_2)=0.1 M,$	
	С(ЭДТА)=0.22 М,	0 1 2 3 4 6 7 8 9 10
	C(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> )=0.15 M	
	m(желатин)=0.71 г	
		50 мкм
		State of the second second

Таблица 1. Оптимизация концентраций компонентов раствора для приготовления слоя тонкой пленки.

Эксперимент по осаждению меди лазерно-индуцированным методом с использованием пленки №1, №2, №3, нанесенных на поверхность «Поликора-ВК-100» показал, что непрерывные структуры с ровными краями и медным блеском, получены с восьмикратным избытком соли меди и лиганда (таблица №1).

Для сравнения результатов осаждения был проведен эксперимент по осаждению меди из раствора, содержащего компоненты в тех же концентрациях. Осаждение проводилось на поверхность керамики Поликор ВК-100. В таблице №2 приведены результаты осаждения из растворов, содержащих 6-, 8-, 10- кратные избытки соли меди и лиганда.

#### Таблица 2. Результат осаждения меди из раствора на поверхность Поликора ВК-100.

Избыток соли меди и	Состав/Мощность лазерного	Оптическая микроскопия
лиганда	излучения	(увеличение 20х)
x6	С(CuCl <sub>2</sub> )=0.06 М, С(ЭДТА)=0.132 М, С(С <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> )=0.15 М, W= 800 мВт	
x8	С(CuCl <sub>2</sub> )=0.08 М, С(ЭДТА)=0.176 М, С(С <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> )=0.15 М, W= 1300 мВт	О 1 2 3 4 6 7 8 9 10
x10	С(CuCl <sub>2</sub> )=0.1 M, С(ЭДТА)=0.22 M, С(С <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> )=0.15 M W= 1400 мВт	0 1 2 3 4 6 8 9 10 50 MAX

Как и в случае осаждения меди с использованием гелеобразной пленки, наиболее качественные структуры получены при осаждении из раствора, содержащего восьмикратный избыток соли меди и лиганда.

Таким образом, была подобрана оптимальная концентрация компонентов раствора для приготовления слоя тонкой пленки, а также показано, что для получения медных структур возможно проводить осаждение без использования раствора, что значительно упрощает методику ЛОМР. Дальнейшие исследования на поверхность гелеобразной пленки проводились с использованием раствора следующего состава:  $C(CuCl_2)=0.08$  M, C(ЭДТА)=0.176 M,  $C(C_6H_{14}O_6)=0.15$  M.

- Влияние материала диэлектрической подложки на результат лазерноиндуцированного осаждения меди Осаждение проводилось на диэлектрические поверхности стеклокерамики (Ситалл

СТ-50-1), керамики (Поликор-ВК-100) и стеклообразного диоксида кремния.

Результаты эксперимента представлены в таблице №3.

# Таблица 3. Сравнение результатов, полученных на различных диэлектрических поверхностях.

Материал поверхности	Мощность лазерного	Оптическая микроскопия,
	излучения, мВт	20x
Керамика	300-800	
Поликор-ВК-100		0 1 2 3 4 6 7 8 9 10 50 MEM
Стеклокерамика	100-600	STREET ATC
Ситалл СТ-50-1		0 1 2 3 4 6 7 8 9 10 50 мкм
Кварцевое стекло	100-400	0 1 2 3 4 6 7 8 9 10 50 мкм 17

На рис. 2 представлена SEM микрофотография области медной структуры, полученной из гелеобразной пленки на поверхности керамики BK-100, и соответствующий спектр EDX, подтверждающий, что ее компонентом является чистая медь. На EDX-спектре присутствуют пики, соответствующие составу керамики (Al), а также остальным компонентам пленки (Cl).



# Рис. 2. SEM микрофотография медного осадка (а), полученного при мощности лазерного излучения 600 мВт на модифицированной поверхности ВК-100, и соответствующий спектр EDX(б).

На рис. 3 представлена SEM микрофотография медной структуры, полученной на поверхности ситалла CT-50 из гелеобразной пленки, и соответствующие спектры EDX. Из рисунка видно, что основным компонентом осадка является чистая медь. Также наблюдаются пики, соответствующие компонентам, входящим в состав стеклокерамической подложки. Обнаружены пики компонентов, входящих в состав геля, полученного упариванием раствора меднения (Cl, Na). На рис. 3 более детально виден осевой канал, образованный лазерным лучом, по краям которой происходило осаждение меди (спектр EDX).



# Рис. 3. SEM микрофотография медного осадка (а), полученного при мощности лазерного излучения 100 мВт на модифицированной поверхности ситалла СТ-50, и соответствующий спектр EDX(б).

На рис. 4 представлена SEM микрофотография медной структуры на поверхности гелеобразной пленки, которой покрывалась диэлектрическая поверхность кварцевого стекла. Результаты осаждения оказались аналогичны ранее полученным на поверхности стеклокерамики. Наличие светлых областей на SEM микрофотографии связано с осаждением меди по краям области облучения. На рис. 5 изображена микрофотография медного осадка с приведенным на ней распределением элементов по ширине структуры. Справа от микрофотографии можно увидеть схематическое изображение профиля медной дорожки.



Рис. 4. SEM микрофотография (а), полученная при мощности лазерного излучения 100 мВт на модифицированной поверхности кварцевого стекла, и соответствующий спектр EDX (б).



Рис. 5. Распределение элементов по ширине структуры (Line Scan) образца, полученного на поверхности керамики ВК-100, при мощности лазерного излучения 800 мВт.

На основании проделанных экспериментов по осаждению на три различные диэлектрические поверхности была построена графическая зависимость ширины медных дорожек от мощности лазерного излучения. График зависимости представлен на рис. 6.



Рис. 6. Сравнение зависимостей ширины медных структур от мощности лазерного излучения, полученных на различных диэлектрических поверхностях.

Результаты лазерного сканирования поверхности кварцевого стекла, керамики и стеклокерамики показывает принципиальную возможность лазерно-индуцированного осаждения меди из конденсированных фаз. Тот факт, что медь осаждается не на линии фокуса лазерного луча, а по бокам от него (рис. 5) позволяет сформировать предполагаемую термического воздействия лазерного излучения, применимую картину как к конденсированным или высоковязким фазам, так и к автокаталитическим растворам. Эта модель полагает, что активная фаза кристаллизации меди происходит не непосредственно точке фокуса, где температура может достигать несколько сотен и даже тысяч градусов. Оптимальные термические условия создаются в зоне температурного градиента, наблюдающегося по мере удаления от точки фокуса по поверхности диэлектрического материала. В начальный момент времени, т.е начала инициации реакции, осаждение происходит в виде концентрических областей, соответствующих различным температурным зонам. Дальнейшее продвижение лазерного луча по поверхности диэлектрика разрушает ту часть осадка, которая образовалась по курсу движения фокусного пятна. В этой ситуации та часть осадка, которая образовалась с боков от вектора движения фокуса, имеет большую толщину, чем та, которая образовалась позади фокусного пятна, вследствие того, что не подвергалась разрушению и имела более длительное время формирования. Образование осадка позади фокусного пятна может быть так же затруднено еще и тем, что разогретый до высоких температур материал диэлектрической подложки создает неблагоприятные термические условия для осаждения меди, что и приводит к образованию осевого канала.

Этот эффект значительно меньше наблюдается при лазерном осаждении из водного раствора, при котором конвекционный перенос массы компонентов и диффузионные

процессы в значительной мере компенсируют разогрев подложки. В случае же конденсированных сред теплообмен и диффузия практически отсутствуют.

#### Заключение

Результаты проведенных экспериментов показывают принципиальную возможность протекания реакции лазерно-индуцированного осаждения в конденсированных средах, т.е. в отсутствие водного раствора. Это существенно расширяет сферу возможного применения метода и открывает возможность формирования многослойных проводящих медных структур для элементов микроэлектроники.

Дальнейшие направления исследований возможности образования медных осадков из конденсированных сред связаны с возможностью управления тепловым потоком, возникающим в фокусе лазерного излучения.

Авторы выражают благодарность Междисциплинарному ресурсному центру по направлению «Нанотехнологии» и ресурсному центру «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Санкт-Петербургского государственного университета.

Работа была выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение 14.132.21.1457.

#### Список литературы

1. Тверьянович Ю.С., Кочемировский В.А., Маньшина А.А., Поволоцкий А.В., Поволоцкая А.В., Сафонов С.В., Тумкин И.И.. «Лазерно-индуцированное осаждение золота и меди из растворов»: моногр. – СПб.: ЛГУ им. А.С.Пушкина, 2010. – 132 с.;

2. Kochemirovsky V. A., Menchikov L. G., Safonov S. V., Bal'makov M. D., Tumkin I. I., Tver'yanovich Yu. S., Laser-induced chemical liquid phase deposition of metals: chemical reactions in solution and activation of dielectric surfaces // Russian Chemical Reviews. 2011. 80(9). P. 869-882;

3. Kochemirovsky V. A., Safonov S. V., Tumkin I. I., Tver´yanovich Yu. S., Balova I. A., and Menchikov L. G. Optimization of the solution composition for laser-induced chemical liquid phase deposition of copper // Russian Chemical Bulletin. 2011. 60(8). P. 1564—1570;

4. Kochemirovsky V. A., Menchikov L.G., Tumkin I.I., Logunov L.S., Safonov S.V. Laserinduced chemical liquid phase deposition of copper from aqueous solutions without reducing agents // Quantum Electronics. 2012. 42(8). P. 693-695.

5. Kochemirovsky V. A., Logunov L.S., Safonov S.V., Tumkin I.I., Tver'yanovich Yu. S., Menchikov L.G. Sorbitol as an efficient reducing agent for laser-induced copper deposition // Applied Surface Science. 2012. 259. P. 55-58;

 Manshina A.A., Povolotsky A.V., Ivanova T.U., Tver'yanovich Y.S., Tunik S.P., Kim D., Kim M., Kwon S.C. Effect of salt precursor on laser-assisted deposition // Appl. Phys. A. 2007. 89.
P. 755-759;

7. Tver'yanovich Y.S., Kuzmin A.G., Menchikov L.G., Kochemirovsky V. A., Safonov S.V., Tumkin I.I., Povolotsky A.V., Manshina A.A. Composition of the gas phase formed upon laserinduced copper deposition from solutions // Mendeleev Communications. 2011. 21. P. 34-35.

### Рецензенты:

Ермаков С.С., д.х.н., профессор, зам. декана Санкт-Петербургский государственный университет, г.Санкт-Петербург.

Соколов И.А., д.х.н., профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, г.Санкт-Петербург.